

⑩日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A) 平3-89156

⑬Int.Cl.⁵
G 01 N 27/12

識別記号 庁内整理番号
C 9014-2G

⑭公開 平成3年(1991)4月15日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮発明の名称 ガスセンサ素子

⑯特 願 平1-226929

⑰出 願 昭1(1926)8月31日

⑱発明者 田中 利彦 沢城県つくば市北原6番 住友化学工業株式会社内

⑲出願人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

⑳代理人 弁理士 諸石 光潔 外1名

明細書

1. 発明の名称

ガスセンサ素子

2. 特許請求の範囲

少なくとも2つ以上の電極の間にポリアニリンを配置した構造を有する素子において、該ポリアニリンの酸化レベルが標準水素電極に対して0.5～0.65Vであることを特徴とするガスセンサ素子

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明はポリアニリンを用いたガスセンサ素子に関する。

<従来の技術>

近年、環境測定、保安、ならびに生化学的分析などの各種の分野にさまざまなガスセンサが開発されるようになってきた。これらガスセンサのなかで有機導電体および有機半導体を用いたものが電子供与性および電子吸引性ガスの検出に有効であることは欧州特許公開第22028号明細書に示さ

れている。各種の有機導電体のなかでもポリアニリンは空気中で安定でありガスセンサとしても実用化が期待されている。

<発明が解決しようとする課題>

しかしながら、各種の分野でのガスセンサの感度に対する要求はますます高くなりつつある。例えば、保安などのためには遠くから飛散してくる低濃度のガスをいち早く検出して警告を発する必要がある。このような点からポリアニリンを用いたガスセンサについてもさらに感度を向上させることが望まれていた。

本発明はポリアニリンを用いた高感度のセンサ素子を提供することにある。

<課題を解決するための手段>

すなわち、本発明は少なくとも2つ以上の電極の間にポリアニリンを配置した構造を有する素子において、該ポリアニリンの酸化レベルが標準水素電極に対して0.5～0.65Vであることを特徴とするガスセンサ素子を提供する。

本発明は高感度のガスセンサに使用できるポリ

アニリンについて鋭意検討の結果、ポリアニリンの酸化レベルが標準水素電極に対して0.5~0.65Vのポリアニリンを用いることにより感度の向上が計れることを見いだしたものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明においてはポリアニリンから電気的信号を取り出せるように素子を構成するが、この素子の構成法としてはポリアニリンに少なくとも2つ以上の導電体電極を間隔をおいて接触させる。

このような導電体電極の材料としては、一般に導電体、半導体として知られるもの、例えば金、白金、グラファイト、カーボン、銀、銅、アルミニウム、チタン、タンタル、ニオブ、スズ、ニッケル、酸化スズ、酸化インジウム、シリコン、などが例示される。

素子の形成法はポリアニリンの作成法によって異なる。ポリアニリンがフリースタンディングのフィルムとして得られたものを用いる場合は、フィルム上に電極を圧着するか、または導電体を蒸着、スパッタ等の方法で接触させる方法が主に用

いられる。

また、ポリアニリンを溶媒に溶かしてスピンドティング等で均一な塗布膜を形成する場合には次の方法を探ることができる。予め蒸着、スパッタなどで電極を形成した平滑な絶縁性基板上にこれらポリアニリンの塗布薄膜を形成するか、あるいは平滑な絶縁性基板上にこれらのポリアニリンの塗布薄膜を形成したあとこの薄膜上に電極を圧着するか導電体を蒸着またはスパッタすることで電極を形成する方法を用いることもできる。

ポリアニリンを電解重合で形成する場合は、ジャーナル・オブ・フィジカル・ケミストリ、第89巻(1985年)、1441~1447頁に記載されているように予めできるだけ間隔の小さな2つ以上の電極アレイを絶縁性の平滑基板上に蒸着、スパッタ等で形成しておき、この複数の電極上で電解重合を行い電極アレイ間をポリアニリンで埋める方法が用いられる。

またポリアニリンは化学酸化重合で合成することができる。紙等の多孔性のマトリックス内で化

学酸化重合を行ってポリアニリンのコンポジットを作成し、これにフリースタンディングフィルムと同様の方法で電極を設けることもできる。

電気的信号の取り出し方としてはポリアニリンの抵抗を計測する方法が用いられる。一般に任意の2つの電極の間に定電圧を印加して直流電流を測定するか、あるいは任意の2つの電極の間に定電流を流して直流電圧を測定する方法が主に用いられる。この他、電流や電圧を各種の形状のバルスで印加したり、電圧の掃引を行い電流や電圧を測定する方法も可能である。

ポリアニリンの酸化レベルを所望の値に制御する方法としては、電気化学的および化学的な方法を用いることができるが、正確に任意のレベルに制御することができる点で電気化学的方法が望ましい。

電気化学的方法を用いる場合、電解液中にポリアニリンを浸してこれに電気的接触をとる。ここで目的とする電位を同じ電解液に浸された参照電極に対して印加することにより酸化レベルの制御

を行うことができる。電位を印加する装置としては、電気化学分野においてボテンショスタットと呼ばれる定電位印加装置、あるいはこれと等価の機能をもつ装置を用いることができる。

本発明のガスセンサは抵抗素子であるから、予め任意の方法でポリアニリンの抵抗素子を作製しておけば、ポリアニリンには少なくとも2つ以上の電気的接触がとられている。この抵抗素子のポリアニリンをそのまま電解液に浸して電位を印加すれば簡便に処理を行うことができる。

電解液としてはポリアニリンが電気化学的に活性であることが必要である。このようなものとしては酸性水溶液、過塩素酸塩やホウファ酸塩の極性有機溶媒液などが挙げられる。酸性水溶液を用いる場合、電気化学的な活性が十分でしかも酸化劣化反応を少なくするためにpHは-2~6であることが必要であり、-0.2~4であることが望ましく、-0.2~2であることが特に望ましい。酸性水溶液の酸根としては、塩酸、硫酸、硝酸、過塩素酸、ホウファ化水素酸、各種スルホン酸(

p-トルエンスルホン酸、など)、磷酸、各種カルボン酸(酢酸、など)が例示されるが、溶液のpHや電気化学的な安定性の点で塩酸、硫酸、過塩素酸、ホウファ化水素酸、各種スルホン酸(p-トルエンスルホン酸、など)が望ましい。

化学的に酸化レベルを制御する場合は、目的とする酸化還元電位を示すレドックス物質をポリアニリンに作用させる方法が採られる。

酸化レベルとしては、印加電位で表せば標準水素電極を基準として0.5~0.65Vであることが必要であるが、さらに高感度化するためには0.55~0.6Vであることが好ましい。

次に本発明により検出できるガスについて説明する。ガスとしては、電子供与性ガス、電子受容性ガス、プロトン供与性ガスおよびプロトン受容性ガスを検出することができるが、このようなものとしてはアンモニア、フォスフィン、アルシン、メタン、シラン、ゲルマン、ジボラン、水蒸気、硫化水素、セレン化水素、一酸化窒素、二酸化窒素、三酸化窒素、一酸化イオウ、二酸化イオウ、

三酸化イオウ、シアノガス、フッ化水素、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素、硫酸ガス、塩素、臭素、ヨウ素、水素などが挙げられる。検出感度の点ではアンモニア、フォスフィン、アルシンの検出に用いることが好ましく、アンモニアに用いることが最も好ましい。

<発明の効果>

以上に示したように、本発明のガスセンサ素子は各種ガス、特にアンモニアを高感度に検出できることから保安や酵素反応の検出等の分野で極めて有用である。

<実施例>

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

ジャーナル・オブ・フィジカル・ケミストリ、第89巻(1985年)、1441~1447頁の記載の方法に従い、第1図に示すように、二酸化シリコン膜(膜厚1μ)で被覆された平滑なシリコンエハ1上に電極間の間隔が1.2μである2つの金電極2

を作成し、3の点線で囲まれた電極間の部分の外側を第2図で示すようにフォトレジスト4(ヘキスト社製、AZ5214B)で被覆した。この2つの電極を陽極とし0.5Mアニリンを含む1M過塩素酸中で陽極電流密度500μA/cm²で15~30分間電解することで2つの電極をポリアニリン5で電気的に接続した素子とした。この素子の2つの電極間の抵抗は10⁴~10⁵Ωであった。この素子を0.1Mの塩酸溶液中に浸し、ポリアニリンをAgベースト電極(この電極は0.1M塩酸中で銀-塩化銀-飽和KCl参照電極にたいして約+80mVの電位を安定に示す)に対して0.3Vの電位に10分間維持することによりポリアニリンの酸化レベルを標準水素電極に対して0.57Vに制御した。このあと素子を真空乾燥して電解液を除去した。この素子を密閉容器にいれて抵抗を連続的に測定する。ここにアンモニアガスを含む空気を入れると抵抗が増加し1~2分後にほぼ一定に達した。このアンモニアガスの量を変えてそれぞれの場合の変化前の抵抗値(Ra)と変化後抵抗値(Rb)との抵抗比

(Rb/Ra)を測定した。

比較例 1

ポリアニリンの酸化レベルとして、0.1M塩酸中で銀ベースト電極(銀-塩化銀-飽和KCl参照電極に対して約+80mVの電位を安定に示す)に対して0.2Vの電位に10分間維持することによりポリアニリンの酸化レベルを標準水素電極に対して0.47Vに制御する以外は実施例1と同様の実験を行った。

比較例 2

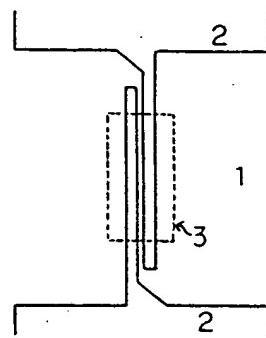
ポリアニリンの酸化レベルとして、0.1M塩酸中で銀ベースト電極(銀-塩化銀-飽和KCl参照電極に対して約+80mVの電位を安定に示す)に対して0.4Vの電位に10分間維持することを行い、ポリアニリンの酸化レベルを標準水素電極に対して0.67Vに制御する以外は実施例1と同様の実験を行った。

4. 図面の簡単な説明

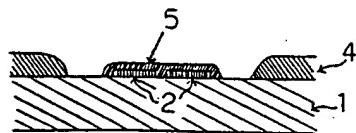
第1図は実施例および比較例で用いられた素子用の電極パターンの平面図である。第2図は実施

例および比較例で用いた素子を模式的に示した断面図である。第3図は実施例1、比較例1および2で得られたガスセンサのアンモニアに対する抵抗変化比（縦軸）とアンモニア濃度（横軸）との関係をプロットしたものである。

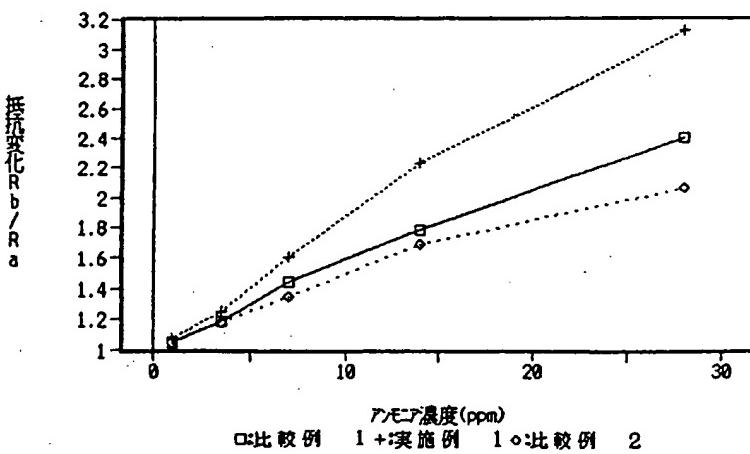
1:シリコンウェハー（酸化膜付き）、2:金電極、4:フォトレジスト、5:ポリアニリン。



第1図



第2図



第3図

Partial Translation of Reference 2

Jpn. Pat. Appln. KOKAI Publication No. 3-89156

Filing No.: 226929/89

Filing Date: August 31, 1989

Applicant: Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Priority: Not Claimed

KOKAI Date: April 15, 1991

Request for Examination: Not filed

Int.Cl.: G 01 N 27/12

[On page 1, left column, lines 4-9]

2. Claims

A gas sensor element having a structure wherein polyaniline is arranged between at least two electrodes, characterized in that the oxidation level of the polyaniline is 0.5-0.65 V with respect to a standard hydrogen electrode.

[From page 2, lower right column, line 11 to page 3, upper left column, line 5]

An electrolyte wherein polyaniline is electrochemically active is required. An acid aqueous solution and polar organic solvent liquid of perchlorate and boron fluorate are mentioned as such an electrolyte. When an acid aqueous solution is used, in order to achieve a sufficient electrochemical activity and reduce oxidation

deterioration, it is necessary that the pH is -2 to 6, preferably -0.2 to 4, in particular, preferably -0.2 to 2. Examples of the acid radical of an acid aqueous solution are hydrochloric acid, sulfuric acid, nitric acid, perchloric acid, fluoroboric acid, any kinds of sulphonic acid (such as p-toluenesulphonic acid), phosphoric acid, and any kinds of carboxylic acid (acetic acid). However, desirable acid radicals are hydrochloric acid, sulfuric acid, perchloric acid, boron hydrofluoric acid, and any kinds of sulphonic acid (such as p-toluenesulphonic acid).

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **03-089156**
 (43)Date of publication of application : **15.04.1991**

(51)Int.Cl.

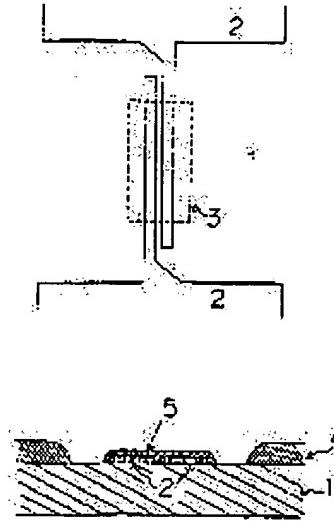
G01N 27/12(21)Application number : **01-226929**(71)Applicant : **SUMITOMO CHEM CO LTD**(22)Date of filing : **31.08.1989**(72)Inventor : **TANAKA TOSHIHIKO**

(54) GAS SENSOR ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To detect various kinds of gases with high sensitivity by setting the oxidization level of polyaniline arranged between electrodes of an element to a specific value.

CONSTITUTION: Two electrodes 2 are provided on a silicon wafer 1 coated with a silicon dioxide film. An outside of an electrode part 3 is coated by the use of a photoresist 4. Using the electrodes 2 as anodes, when the wafer 1 is electrolyzed in perchloric acid containing aniline, an element having the electrodes 2 electrically connected with polyaniline 5 is formed. Then, this element is soaked in a solution of hydrochloric acid to maintain the polyaniline 5 at a predetermined potential to an Ag paste electrode. Thus, the oxidization level of the polyaniline 5 is controlled to 0.5-0.65V with respect to a standard hydrogen electrode. A predetermined time later, the element is dried in vacuum and the electrolytic solution is removed. The element obtained in this manner can detect various kinds of gases, particularly, ammonia with high sensitivity through the change of the resistance value.



BEST AVAILABLE CO.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY